

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C01B 31/04

H01M 4/58

22264 U.S. PTO  
10/770646



## [12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 97197784.4

[43]公开日 1999年9月29日

[11]公开号 CN 1230159A

[22]申请日 97.8.7 [21]申请号 97197784.4

[30]优先权

[32]96.8.8 [33]JP [31]209713/96

[32]96.10.4 [33]JP [31]264265/96

[32]96.10.30[33]JP [31]288109/96

[32]96.12.4 [33]JP [31]323921/96

[32]96.12.26[33]JP [31]348405/96

[32]96.12.26[33]JP [31]348406/96

[86]国际申请 PCT/JP97/02762 97.8.7

[87]国际公布 WO98/06679 日 98.2.19

[85]进入国家阶段日期 99.3.10

[71]申请人 日立化成工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 石井义人 西田达也

藤田淳 山田和夫

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

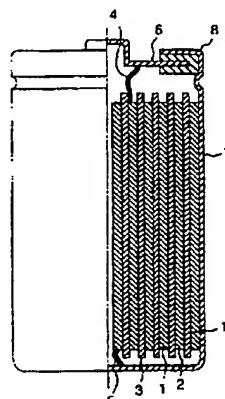
代理人 龙传红

权利要求书 3 页 说明书 35 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 石墨颗粒以及使用石墨颗粒作为负极的锂  
二次电池

[57]摘要

平板状颗粒聚集或结合使其定向排列的晶面相互不平行的石墨颗粒；其纵横比不大于5，其比表面积不大于8m<sup>2</sup>/g，或者其晶体尺寸在c轴方向不小于500埃且在其晶面方向不大于1000埃的石墨颗粒；或者气孔尺寸在10<sup>2</sup>~10<sup>6</sup>埃的气孔的体积为单位重量的石墨颗粒为0.4~2.0cc/g，或者气孔尺寸在1×10<sup>2</sup>~2×10<sup>4</sup>埃范围内的气孔的体积为单位重量石墨颗粒为0.08~0.4cc/g的石墨颗粒。这样的石墨颗粒适用于制造锂二次电池的电极，并且这样制造的锂二次电池具有优异的快速充电性能、循环性能等。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权利要求书

- 1、一种石墨颗粒，其中，它由多个平板状颗粒组合或结合在一起并使各个平板状颗粒的定向排列的晶面相互不平行。
- 2、一种根据权利要求 1 的石墨颗粒，其中，所说的石墨颗粒的纵横比为 5 或更小。
- 3、一种石墨颗粒，其纵横比为 5 或更小。
- 4、一种根据权利要求 3 的石墨颗粒，其中，所说的石墨颗粒的纵横比为 1.2~5。
- 5、一种根据权利要求 3 或 4 的石墨颗粒，其中，所说的石墨颗粒通过把石墨颗粒组合或结合在一起而获得。
- 6、一种石墨颗粒，其比表面积为  $8\text{m}^2/\text{g}$  或更小。
- 7、一种根据权利要求 6 的石墨颗粒，其中，所说的石墨颗粒的比表面积为  $2\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ 。
- 8、一种根据权利要求 6 或 7 的石墨颗粒，其中，所说的石墨颗粒通过把多个平板状的颗粒组合或结合在一起并使得各个平板状颗粒的定向排列的晶面相互之间不平行而获得。
- 9、一种根据权利要求 6、7 或 8 的石墨颗粒，其中，所说的石墨颗粒的纵横比为 5 或更小。
- 10、一种石墨颗粒，其中，通过所说的石墨颗粒的 X 射线宽角衍射测量，晶体的 c 轴方向（厚度方向）上的晶体尺寸为 500 埃或更大，在晶面方向的晶体尺寸为 1,000 埃或更小。
- 11、一种根据权利要求 10 的石墨颗粒，其中，通过所说的石墨颗粒的 X 射线宽角衍射测量，晶体的层间距为 3.38 埃或更小。
- 12、一种根据权利要求 10 或 11 的石墨颗粒，其中，所说的石墨颗粒通过把多个平板状颗粒组合或结合在一起并使得各个平板状颗粒的定向平列的晶面相互之间不平行而获得。
- 13、一种根据权利要求 10、11 或 12 的石墨颗粒，其中，所说的石墨颗粒的纵横比为 5 或更小。

14、一种石墨颗粒，其中，尺寸在 $10^2\sim10^6$ 埃的气孔的体积为每单位重量的石墨颗粒 $0.4\sim2.0\text{cc/g}$ 。

15、一种根据权利要求14的石墨颗粒，其中，所说的石墨颗粒通过把多个平板状颗粒组合或结合在一起并使得各个平板状颗粒的定向平列的晶面相互之间不平行而获得。

16、一种根据权利要求14或15的石墨颗粒，其中，所说的石墨颗粒的纵横比为5或更小。

17、一种根据权利要求14、15或16的石墨颗粒，其中，所说的石墨颗粒的比表面积为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 或更小。

18、一种石墨颗粒，其中，尺寸在 $1\times10^2\sim2\times10^4$ 埃的气孔的体积为每单位重量的石墨颗粒为 $0.08\sim0.4\text{cc/g}$ 。

19、一种根据权利要求18的石墨颗粒，其中，所说的石墨颗粒通过把多个平板状颗粒组合或结合在一起并使得各个平板状颗粒的定向平列的晶面相互之间不平行而获得。

20、一种根据权利要求18或19的石墨颗粒，其中，所说的石墨颗粒的纵横比为5或更小。

21、一种根据权利要求18、19或20的石墨颗粒，其中，所说的石墨颗粒的比表面积为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 或更小。

22、一种生产根据权利要求1、3、6、10、14或18的石墨颗粒的方法，包括向可以石墨化的原料或石墨和可以石墨化的粘合剂中加入1~50wt%的石墨化催化剂，均化所说的混合物并煅烧所说的混合物，然后粉碎。

23、一种根据权利要求22的生产石墨颗粒的方法，其中，所说的石墨化催化剂的平均颗粒直径为 $150\mu\text{m}$ 或更小。

24、一种石墨糊料包括根据权利要求1、2、6、10、14或18的石墨颗粒、一种有机粘合剂和一种溶剂。

25、一种用于锂二次电池的负极，通过把根据权利要求24的石墨糊料涂敷在一种电流收集器上并制备一个整体而获得。

26、一种用于锂二次电池的负极，通过把一种石墨颗粒和有机粘

合剂的混合物与一种电流收集器一起整体化来获得，其中，在用压制法整体化以后，所说的石墨颗粒和有机粘合剂的混合物的密度为1.5~1.9g/cm<sup>3</sup>.

27、一种根据权利要求26的用于锂二次电池的负极，其中，所说的石墨颗粒是根据权利要求1、3、6、10、14或18的石墨颗粒。

28、一种生产根据权利要求26的锂二次电池的负极的方法，特征在于：

向可以石墨化的原料或石墨和可以石墨化的粘合剂中加入1~50wt%的石墨化催化剂，

均化、煅烧并粉碎所说的混合物获得一种石墨颗粒，

向所说的石墨颗粒中加入并混合一种有机粘合剂和一种溶剂，

把所获得的混合物涂敷在一种电流收集器上，

蒸发所说的溶剂到干燥的程度，然后通过压制进行整体化。

29、一种用于锂二次电池的负极，通过把一种石墨颗粒和一种有机粘合剂的混合物与一种电流收集器一起整体化来获得，其中，以所说的石墨颗粒和有机粘合剂的混合物为基准，所说的有机粘合剂的含量为3~20wt%.

30、一种根据权利要求29的用于锂二次电池的负极，其中，所说的粘合剂的含量以所说的石墨颗粒和有机粘合剂的混合物为基准为11~20wt%.

31、一种根据权利要求29或30的用于锂二次电池的负极，其中，所说的石墨颗粒是根据权利要求1、3、6、10、14或18的石墨颗粒。

32、一种锂二次电池，包括一个外壳、一个盖子、和至少一对正负极，所说的外壳、盖子和电极通过隔板的中间介质安装，一种电解质溶液分布在其周围，其中，所说的负极是根据权利要求25、26、29或30的负极。

33、一种根据权利要求32的锂二次电池，其中，所说的负极通过使用根据权利要求1、3、6、10、14或18的石墨颗粒获得。

## 说 明 书

### 石墨颗粒以及使用石墨颗粒作为负极的锂二次电池

本发明涉及一种新型石墨颗粒，一种生产所说的新型石墨颗粒的方法，一种使用所说的石墨颗粒的石墨糊料，一种使用所说的石墨糊料的用于锂二次电池的负极，一种生产所说的负极的方法，以及一种锂二次电池。更具体地，本发明涉及一种适用于便携式仪器、电动汽车、电能储存等的锂二次电池，它具有优异的快速充放电性能和优异的循环性能等，本发明还涉及一种用作其负极的石墨颗粒，一种生产所说的石墨颗粒的方法，一种使用所说的石墨颗粒的石墨糊料，一种使用所说的石墨糊料的用于锂二次电池的负极，以及一种生产所说的负极的方法。

作为现有技术的石墨颗粒，可以是天然石墨颗粒、通过焦炭石墨化制备的人造石墨颗粒、通过有机聚合物和沥青等的石墨化制备的人造石墨颗粒、通过粉碎这些石墨得到的石墨颗粒等。通过把石墨颗粒与有机粘合剂和有机溶剂混合制备一种石墨糊料，用所说的石墨糊料涂敷铜箔，然后蒸发所说的溶剂，可以把这些石墨颗粒用作锂二次电池的负极。例如，在 JP-B 62-23433 中打算通过使用石墨作为负极来消除由于锂的树枝状晶体导致的内部短路问题并改进所说的循环性能。

但是，在其中石墨晶体良好生长的天然石墨颗粒中以及在通过焦炭的石墨化制备的人造石墨颗粒中，在晶体的 c 轴方向上的层间结合力低于在晶面方向上的结合力，所以，在粉碎时破坏了石墨层之间的结合，形成具有大纵横比的所谓“片状颗粒”。如果把大纵横比的片状石墨颗粒与粘合剂一起混练并涂敷到电流收集器上形成电极，所说的片状石墨颗粒在电流收集器的平面方向定向排列。结果，由于锂进入石墨晶体的重复吸收和释放，在 c 轴方向上产生应变，导致电极的内部破坏。因此，所说的循环周期恶化，并且所说的快速充放电性能也趋于变差。

而且，在晶面方向具有大晶体尺寸的现有技术的石墨颗粒需要较长的时间进行锂的吸收和释放。此外，大纵横比的现有技术的片状石墨颗

粒具有较大的比表面积。因此，所获得的锂二次电池在第一次循环中有较大的不可逆容量，并且这样的石墨颗粒对电流收集器的结合性差，从而需要大量的结合剂。如果对电流收集器的结合性不好，则电流收集效果不好并且放电容量、快速充放电性能和循环性能恶化。因此，希望开发一种石墨颗粒，在制作锂二次电池时，其快速充放电性能和循环性能优异，或者在第一次循环中的不可逆容量小且循环性能优异，或者在第一次循环中的不可逆容量小且能够改进快速充放电性能和循环性能。

本发明提供解决上述问题并适用于作为具有快速充放电性能和循环性能优异的锂二次电池的负极的石墨颗粒。

本发明还提供适用于作为第一次循环的可逆容量小且循环性能优异的锂二次电池的负极。

本发明还提供一种生产适用于作为锂二次电池的负极的石墨颗粒的方法，所说的二次电池快速充放电性能和循环性能优异，或者第一次循环的不可逆容量小且循环性能优异，或者第一次循环的不可逆容量小且快速充放电性能和循环性能优异。

本发明还提供一种适用于作为锂二次电池的负极的石墨糊料，所说的锂二次电池快速充放电性能和循环性能优异，或者第一次循环的不可逆容量小且循环性能优异，或者第一次循环的不可逆容量小且快速充放电性能和循环性能优异。

本发明还提供一种高容量的锂二次电池的负极，所说的锂二次电池快速充放电性能和循环性能优异，或者第一次循环的不可逆容量小且循环性能优异，或者第一次循环的不可逆容量小且快速充放电性能和循环性能优异，以及一种生产所说的负极的方法。

本发明还提供一种高容量的锂二次电池，所说的锂二次电池快速充放电性能和循环性能优异，或者第一次循环的不可逆容量小且循环性能优异，或者第一次循环的不可逆容量小且快速充放电性能和循环性能优异。

本发明的石墨颗粒具有下列特征(1)~(6)。

(1) 把多个平板形状的颗粒组合或结合在一起，使得每个平板形状

的颗粒的定向排列的晶面相互之间不平行所获得的石墨颗粒。

- (2) 所说的石墨颗粒纵横比为 5 或更小的石墨颗粒。
- (3) 其比表面积为  $8\text{m}^2/\text{g}$  或更小的石墨颗粒。
- (4) 在晶体的 c 轴方向(厚度方向)上的晶体尺寸为 500 埃或更大，在晶面方向上的尺寸为 1,000 埃或更小的石墨颗粒，这两个尺寸通过 X 射线宽角衍射测定。
- (5) 以石墨颗粒的重量为基准，尺寸在  $10^2\sim10^6$  埃的气孔体积为  $0.4\sim2.0\text{cc/g}$ 。
- (6) 以石墨颗粒的重量为基准，尺寸在  $1\times10^2\sim2\times10^4$  埃的气孔体积为  $0.08\sim0.4\text{cc/g}$ 。

本发明还涉及一种生产上述石墨颗粒的方法，特征在于把可以石墨化的聚集体(原料)、石墨、可以石墨化的粘合剂、以及 1~50wt% 的石墨化催化剂混合在一起，然后煅烧并粉碎所说的混合物。

本发明还涉及一种石墨糊料，通过向上述的石墨颗粒或通过上述方法生产的石墨颗粒中加入一种有机粘合剂和溶剂，并均化所说的混合物而获得。

用于本发明锂二次电池的负极通过使用上述的石墨糊料生产，并具有下列特征(1)~(3)。

- (1) 一种用于锂二次电池的负极，通过向一个电流收集器上涂敷上述的石墨糊料并形成一个整体而获得。
- (2) 一种用于锂二次电池的负极，通过把一种石墨颗粒和有机溶剂的混合物与电流收集器整体化而获得，其中，所压制并整体化的石墨和有机粘合剂的混合物的密度为  $1.5\sim1.9\text{g/cm}^3$ 。
- (3) 一种用于锂二次电池的负极，通过把一种石墨颗粒与有机粘合剂的混合物与一种电流收集器整体化而获得，其中，所说的有机粘合剂的含量以所说的混合物为基准为 3~20wt%。

本发明还涉及一种生产用于(2)的锂二次电池的负极的方法，特征在于向一种可以石墨化的聚集体或石墨和一种可以石墨化的粘合剂中加入 1~50wt% 的石墨化催化剂，均化所说的混合物，煅烧所说的混

合物，破碎后获得石墨颗粒，向所说的石墨颗粒中加入一种有机粘合剂和一种有机溶剂，把所说的混合物涂敷在一种电流收集器上，蒸发所说的溶剂，然后压制并整体化。

此外，本发明涉及一种锂二次电池，包括一个外壳、一个盖子、至少一对正负电极，所说的外壳、盖子和电极通过隔板的隔离安装，在所说的外壳、盖子和电极附近提供电解质溶液，其中，所说的负极用上述的石墨颗粒制造。

图 1A 和 1B 是本发明的石墨颗粒的扫描电子显微图像，其中，图 1A 是所说的颗粒的外表面的图像，图 1B 是所说的颗粒的截面的图像

图 2 是圆柱形锂二次电池的部分截面的正视图。

图 3 是表示放电容量与充放电循环次数之间关系的图。

图 4 是表示在放电容量和充放电电流之间关系的图。

图 5 是本发明的一个实施例的轮廓图。是用于测量充放电性能和不可逆容量的锂二次电池。

本发明的石墨颗粒可以根据其特征分成六种。

本发明的第一种颗粒是一种多个平板状颗粒组合或结合在一起，从而使其定向排列的晶面相互之间不平行的石墨颗粒。

在本发明中，术语“平板状颗粒”是指形状为具有一个长轴和一个短轴的颗粒，即其形状不是理想的球形。例如，这种颗粒包括鳞片状颗粒、薄片状颗粒和块状颗粒的一部分。

术语在多个平板状颗粒中的“定向排列的晶面相互不平行”是指当每个颗粒的平板状的晶面或者接近平整的表面作为一个定向排列的晶面时，多个颗粒组合在一起使其定向排列的晶面不在一个方向上排列的状态。

从组分材料来看，各个平板状颗粒优选的是由可以石墨化的原料（聚集体）组成或者由石墨组成。

在上述的石墨颗粒中，所说的平板状颗粒组合或结合在一起。术语“结合在一起”是指使颗粒相互之间通过粘合剂等中间介质结合在一起的一种状态，术语“组合”是指颗粒由于其形状等因素聚集在一起的一

种状态，并且每个颗粒不通过粘合剂等中间介质结合在一起。从机械强度的观点来看，结合在一起的颗粒是优选的。

单个平板状颗粒的尺寸优选的是 $1\sim100\mu\text{m}$ ，更优选的是 $1\sim50\mu\text{m}$ ，用平均颗粒直径表示。优选的是这种尺寸的单个平板状颗粒为所说的组合的或结合在一起的石墨颗粒的平均颗粒尺寸的 $2/3$ 或更小，组合或结合在一起的平板状颗粒的数量优选的是3或更多。在本发明中，所说的平均颗粒尺寸可以用激光散射颗粒尺寸分布分析仪测定。

如果这样的石墨颗粒用作负极，所说的石墨晶体不容易在电流收集器上定向排列，锂容易吸收进入所说的石墨构成的负极中并且容易从中释放。因此，可以改进所获得的锂二次电池的充放电性能和循环性能。

图1A和1B是本发明的石墨颗粒的扫描电子显微图像，其中，图1A是本发明的石墨颗粒的外表面的扫描电子显微图像，图1B是本发明的石墨颗粒的截面的扫描电子显微图像。在图1A中，可以观察到，许多片状石墨颗粒结合在一起，使其定向排列的晶面相互不平行，形成一种石墨颗粒。

本发明的第二种石墨颗粒是一种纵横比为5或更小的石墨颗粒，在使用这种石墨颗粒时，颗粒在电流收集器上的定向排列是难以实现的，所以类似于上述情况，锂容易被吸收和释放。

所说的纵横比优选的是在 $1.2\sim5$ 的范围内。在所说的纵横比小于1.2时，颗粒之间的接触面积减小，因此导电性降低，由于上述的同样原因，纵横比的更优选的范围是1.3或更大。

另一方面，所说的纵横比的上限是5，优选的是3或更小，当所说的纵横比大于5时，快速充放电性能趋于恶化。因此，所说的纵横比的最优选的数值是 $1.3\sim3$ 。

如果石墨颗粒在长轴方向的长度用A表示，在短轴方向的长度用B表示，则纵横比用 $A/B$ 表示。在本发明中，通过在显微镜下放大石墨颗粒，随机选择100个颗粒，测定其 $A/B$ 并计算其平均值来确定纵横比。

在纵横比为5或更小的石墨颗粒中，具有较小尺寸的石墨颗粒的组

合或结合材料是优选的。

本发明的第三种石墨颗粒是一种比表面积为  $8\text{m}^2/\text{g}$  或更小的石墨颗粒。所说的比表面积优选的是  $5\text{m}^2/\text{g}$  或更小，更优选的是  $1.5\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ ，进一步优选的是  $2\sim 5\text{ m}^2/\text{g}$ 。通过使用这样的石墨颗粒作为负极，可以改进所得的锂二次电池的快速充放电性能和循环性能，并减小在第一次循环中的不可逆容量。如果所说的比表面积大于  $8\text{ m}^2/\text{g}$ ，所得的锂二次电池的第一次循环的不可逆容量高，能量密度低，而且存在制备负极需要使用大量的粘合剂的问题。另一方面，如果所说的比表面积小于  $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ ，所得的锂二次电池的快速充放电性能和循环性能趋于恶化。所说的比表面积可以通过 BET（氮气吸附法）等已知的方法测定。

本发明的第四种颗粒是一种用 X 射线宽角衍射法测定的在晶体的 c 轴（002）方向的晶体尺寸  $L_c$  为 500 埃或更大，在晶面方向（110）上的晶体尺寸  $L_a$  为 1,000 埃或更小的石墨颗粒。通过使用这样的石墨颗粒作为负极，可以改善所得的锂二次电池的快速充放电性能和循环性能。在晶体的 c 轴（002）方向上的晶体尺寸  $L_c$  优选的是在 1,000~100,000 埃的范围内，假定超过 3,000 埃的  $L_c$  不能用 X 射线宽角衍射精确测定，在所说的晶体的晶面方向（110）上的晶体尺寸优选的是在 800~50 埃。

如果在 c 轴方向上的晶体尺寸  $L_c$ （002）小于 500 埃，或者在所说的晶面方向的尺寸  $L_a$ （110）大于 1,000 埃，充电容量变小。

在第四种石墨颗粒中，通过石墨颗粒的 X 射线宽角衍射测定的晶体的层间距  $d$ （002）优选的是 3.38 埃或更小，更优选的是在 3.37~3.35 埃。如果晶体的层间距  $d$ （002）超过 3.38 埃，充电容量趋于减小。

本发明的第五种石墨颗粒特征在于，以石墨颗粒的重量为基准，气孔尺寸在  $10^2\sim 10^6$  埃范围内的气孔体积为 0.4~2.0cc/g。通过使用这样的石墨颗粒作为负极，电极在充放电时的膨胀和收缩被石墨颗粒的气孔吸收，因此可以抑制电极的内部破坏，从而改善了所获得的锂二次电池的循环性能。气孔尺寸在  $10^2\sim 10^6$  埃范围内的气孔体积更优选的是在 0.4~1.5cc/g 范围内，进一步优选的是在 0.6~1.2cc/g 范围内。如果总气

孔体积小于  $0.4\text{cc/g}$ ，循环性能不好。如果总气孔体积大于  $2.0\text{cc/g}$ ，使石墨颗粒与电流收集器的整体化需要大量的粘合剂，这降低了所生产的锂二次电池的容量。所说的气孔体积可以通过水银孔径仪法进行的气孔直径分布测量来确定。气孔尺寸也可以通过使用水银孔径仪法的气孔尺寸分布测量来确定。

本发明的第六种石墨颗粒特征在于以石墨颗粒的重量为基准，气孔尺寸在  $1 \times 10^2 \sim 2 \times 10^4$  埃范围内的气孔体积在  $0.08 \sim 0.4\text{cc/g}$  范围内。如果使用这样的石墨颗粒作为负极，电极在充放电时的膨胀和收缩被石墨颗粒的气孔吸收，因此可以抑制电极的内部破坏，从而改善了所获得的锂二次电池的循环性能。气孔尺寸在  $1 \times 10^2 \sim 2 \times 10^4$  埃范围内的气孔体积更优选的是在  $0.1 \sim 0.3\text{cc/g}$  范围内。如果尺寸在该范围内的气孔体积小于  $0.08\text{cc/g}$ ，循环性能不好。如果尺寸在该范围内的气孔体积大于  $4\text{cc/g}$ ，使石墨颗粒和电流收集器整体化需要大量的粘合剂，这降低了所得的锂二次电池的容量。尺寸在该范围内的气孔的体积也可以通过使用水银孔径仪法的气孔尺寸分布测量来确定。

在上述的本发明的第二种到第六种石墨颗粒中，优选的是所说的石墨颗粒具有第一种石墨颗粒的特征，即所说的石墨颗粒是一种其中多个平板状颗粒组合或结合在一起使其定向排列的晶面相互不平行的石墨颗粒。如果用这样的石墨颗粒作为负极，不能容易地实现所说的石墨晶体在电流收集器上的定向排列，促进了锂进入负极石墨的吸收和锂从负极石墨中的释放，可以进一步改善所说的锂二次电池的快速充放电性能和循环性能。

同样优选的是本发明的第一种石墨颗粒和第三种~第六种石墨颗粒具有本发明的第二种石墨颗粒的特征，即它们的纵横比为 5 或更小，因为这使得颗粒在电流收集器上的定向排列难以实现，与上述的内容相似，促进了锂的吸收和释放。所说的石墨颗粒的纵横比优选的是 3 或更小。所说的纵横比的下限优选的是 1.2 或更大，更优选的是 1.3 或更大。

同样优选的是本发明的第一种和第二种石墨颗粒和第四种~第六种石墨颗粒具有本发明的第三种石墨颗粒的特征，即它们的比表面积为

$8\text{m}^2/\text{g}$  或更小，更优选的是  $5\text{m}^2/\text{g}$ ，进一步优选的是  $2\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ 。还存在一种趋势，如果所说的比表面积进一步增大，所制备的锂二次电池的不可逆容量增大且能量密度降低。还存在一种趋势，如果所说的比表面积增大，不仅所制备的锂二次电池的不可逆容量增大，而且制备负极所需要的粘合剂的量也增大。

此外，在本发明的第一种~第三种石墨颗粒和第五种和第六种石墨颗粒中，通过石墨粉末的 X 射线宽角衍射测量的晶体的层间距  $d$  ( $002$ ) 优选的应该是 3.38 埃或更小，更优选的是 3.37 埃或更小，因为更小的层间距  $d$  ( $002$ ) 给出了更高的放电容量。另一方面，在  $c$  轴方向上的晶体尺寸  $L_c$  ( $002$ ) 优选的应该是 500 埃或更大，更优选的是 1,000 埃或更大，因为更大的  $L_c$  ( $002$ ) 给出更高的放电容量。

此外，优选的是本发明的第一种~第四种石墨颗粒具有本发明的第五种和第六种石墨颗粒的特征，即它们具有对应于特定尺寸的气孔的气孔体积，因为电极在充放电时的膨胀和收缩可以被石墨颗粒的气孔吸收，因此，可以抑制电极的内部破坏，所以，可以改善所说的锂二次电池的循环性能。

在本发明中，第一种~第六种石墨颗粒的尺寸优选的是  $1\sim 100\mu\text{m}$ ，更优选的是  $10\sim 50\mu\text{m}$ ，用平均颗粒直径表示。

虽然制造满足上述特征的上述石墨颗粒的方法不特别限定，这样的石墨颗粒可以通过向一种可以石墨化的原料或石墨与可以石墨化的粘合剂的混合物中加入并混合 1~50wt% 的石墨化催化剂，然后煅烧和粉碎而获得。通过这样的过程，在已经排出了所说的石墨化催化剂的空隙中形成气孔，从而可以赋予本发明的石墨颗粒良好的性能。所说的石墨化催化剂的量优选的是 3~20wt%。

此外，可以通过适当地选择把石墨或聚集体与粘合剂混合的方法，混合比如粘合剂的量等，以及煅烧后的粉碎条件制备上述的每种石墨颗粒。

作为可以石墨化的原料，可以使用焦炭粉末、树脂的碳化制品等，可以无限制地使用任何粉末状材料，只要所说的粉末状材料可以石墨

化。在这些粉末状材料中，可以容易地石墨化的焦炭粉末，如针状焦炭等是优选的。

作为石墨，可以使用天然石墨粉末、人造石墨粉末等。只要是粉末状的，可以使用任何石墨。优选的是可以石墨化的原料和石墨的颗粒直径小于根据本发明生产的石墨颗粒的颗粒直径。

作为石墨催化剂，可以使用铁、镍、钛、硅、硼等金属及其碳化物和氧化物。在这些石墨化催化剂中，硅或硼的碳化物和氧化物是优选的。

所说的石墨化催化剂的平均颗粒直径优选的是 $150\mu\text{m}$ 或更小，更优选的是 $100\mu\text{m}$ 或更小，进一步优选的是 $50\mu\text{m}$ 或更小。当所说的平均颗粒直径大于 $150\mu\text{m}$ 时，晶体的生长趋于不均匀，并且充放电容量趋于不均匀。

以所得的石墨颗粒为基准，所说的石墨化催化剂的加入量为1~50wt%，优选的是5~40wt%，更优选的是5~30wt%。如果石墨化催化剂的量小于1wt%，石墨晶体的生长不能令人满意，同时，在所说的石墨颗粒中的气孔体积变小。另一方面，如果石墨化催化剂的量大于50wt%，可加工性恶化，同时，在所说的石墨颗粒中的气孔体积变得太大。

作为粘合剂，焦油、沥青、热固性树脂、热塑性树脂等有机材料是优选的。以可以石墨化的平板状原料或石墨为基准，粘合剂的量优选的是5~80wt%，更优选的是10~80wt%，进一步优选的是15~80%。如果说的粘合剂的量太大或太小，所说的石墨颗粒的纵横比和比表面积有变得太大的趋势。

把一种可以石墨化的聚集体或石墨与一种粘合剂混合的方法不特别限定，并且用混练机进行所说的混合。优选的是，在低于所说的粘合剂的软化点的温度下进行所说的混合。具体地说，当所说的粘合剂是沥青、焦油等时，优选的是在50~300℃进行所说的混合，当所说的粘合剂是热固性树脂时，优选的是在20~100℃进行所说的混合。

随后，煅烧上面获得的混合物进行石墨化处理。如有必要，在石墨

化之前可以把所说的混合物成形成希望的形状。此外，如有必要，可以在石墨化处理之前粉碎所成形的混合物，把颗粒直径调整到要求值。所说的煅烧优选的是在所说的混合物难以氧化的条件下进行。例如，所说的煅烧在氮气、氩气或真空中进行。所说的石墨化的温度优选的是2,000℃或更高，更优选的是2,500℃或更高，进一步优选的是2,800~3,200℃。

如果所说的石墨化的温度太低，石墨晶体不能令人满意地生长，所说的石墨化催化剂趋于保留在所说的石墨颗粒中。如果所说的石墨化催化剂保留在所制备的石墨颗粒中，则放电容量降低。如果石墨化的温度太高，可能发生石墨的升华。

优选的是在随后的步骤中粉碎所获得的石墨化的产物。所说的石墨化产物的粉碎方法不特别限定，但是可以使用喷射磨、振动磨、棒磨机、锤式磨等。粉碎后的平均颗粒直径优选的是1~100μm，更优选的是10~50μm。如果所说的平均颗粒直径太大，存在在电极表面容易形成不规则形状的趋势。

在本发明中，上述的石墨颗粒1~6可以通过上述的步骤获得。

通过把上述石墨颗粒与一种有机粘合剂和一种有机溶剂混合生产本发明的石墨糊料。

作为所说的有机粘合剂，可以使用聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯三聚物、丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、丁基合成橡胶、具有高离子传导率的聚合物等。

作为所说的具有高离子传导率的聚合物，可以使用聚偏二氟乙烯、聚氧化乙烯、聚表氯醇、聚脲、聚丙烯腈等。

在这些有机粘合剂中，具有高离子传导率的聚合物是优选的。聚偏二氟乙烯是特别优选的。

所说的石墨颗粒与所说的有机粘合剂之间的混合比优选的是每100份重量的石墨颗粒为3~10份重量的有机粘合剂。

所说的溶剂不特别限定。可以使用N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、异丙醇等有机溶剂。

所说的溶剂的量不特别限定，但是只要可以把所说的石墨糊料调整到要求的粘度，可以是任意的含量。优选的是，以石墨糊料为基准，使用 30~70wt %的溶剂。

本发明的用于锂二次电池的负极根据其特征粗略地分成三种类型。

本发明的第一种用于锂二次电池的负极特征在于使用上述石墨颗粒的一种。通过把所说的石墨糊料成形成薄片、小球等形状可以获得这种用于锂二次电池的负极。

把所说的石墨糊料涂敷在一种电流收集器上并与所说的电流收集器整体化，形成一种负极。

作为所说的电流收集器，可以使用镍、铜等的箔或网。通过使用辊压、压制等模压方法或这些方法的组合可以进行所说的整体化。

本发明的第二种用于锂二次电池的负极特征在于一种石墨颗粒与有机粘合剂的混合物与一种电流收集器一起整体化，在所说的整体化以后，所说的石墨颗粒与粘合剂的混合物的密度为  $1.5\sim1.9\text{g}/\text{cm}^3$ ，优选的是  $1.55\sim1.85\text{g}/\text{cm}^3$ ，更优选的是  $1.6\sim1.85\text{g}/\text{cm}^3$ ，进一步优选的是  $1.6\sim1.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。通过增大构成本发明的负极的石墨颗粒和粘合剂的混合物的密度，从所说的负极获得的锂二次电池可以具有增大的单位体积的能量密度。如果石墨颗粒与粘合剂的混合物的密度大于  $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ ，所说的快速充放电性能恶化。如果所说的密度小于  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ ，所获得的锂二次电池具有降低的能量密度。

在本发明的第二种用于锂二次电池的负极中所用的石墨颗粒可以是任何石墨，只要可以设计其密度在上述的范围内。本发明的上述的石墨颗粒以外的材料，如天然石墨等也是可以使用的。然而，在所有这些石墨颗粒中，本发明的上述石墨颗粒是特别优选的，因为在增大所制备的锂二次电池的负极的密度时，使用本发明的石墨有可能改善放电容量、快速充放电性能和循环性能。

在本发明的第二种用于锂二次电池的负极中所用的有机粘合剂、电流收集器、和溶剂的种类以及这些组分的混合比可以与本发明的第一种

用于锂二次电池的负极所用的相同。

为了使石墨颗粒和有机粘合剂的混合物的密度在整体化后落在上述范围内，优选的是在施加压力的条件下进行电流收集器和石墨与有机粘合剂的混合物的整体化。所说的压力可以通过轧辊或压力机等施加。

本发明的第三种用于锂二次电池的负极特征在于以石墨和有机粘合剂的混合物的重量为基准，有机粘合剂的量为 3~20wt%，优选的是 11~20wt%。通过调整所说的有机粘合剂的量使其在这样的范围内，可以使单位重量的所说的混合物的用于锂二次电池的负极的放电容量更高。以石墨颗粒或有机粘合剂的混合物为基准，所说的有机粘合剂的量更优选的是 12~16wt%。如果所说的有机粘合剂的量小于 3wt%，在石墨颗粒之间以及在石墨颗粒和电流收集器之间的结合力弱，因此，在其界面上的电阻高，所制备的锂二次电池的导电性低，单位重量的石墨颗粒的放电容量和单位重量的石墨颗粒与有机粘合剂的混合物的放电容量低。此外，所说的石墨颗粒在充放电时膨胀和收缩。因此，在重复充放电时，在石墨颗粒之间以及在石墨颗粒与电流收集器之间容易发生破坏，因此，循环性能恶化。另一方面，当所说的有机粘合剂的量大于 20wt% 时，在石墨颗粒之间以及在石墨颗粒与电流收集器之间存在大量的低导电性的有机粘合剂，因此，负极的导电性降低，单位重量的石墨颗粒的放电容量降低，结果使单位重量石墨颗粒与有机粘合剂的混合物的放电容量降低。此外，由于所说的有机粘合剂既不充电也不放电，所以，有机粘合剂的加入量超过 20wt% 使得在所说的混合物中的石墨颗粒的量小到小于 80wt%，因此，单位重量石墨颗粒和有机粘合剂的混合物的放电容量变小。

使用上述的本发明的石墨颗粒作为本发明的第三种用于锂二次电池的负极的石墨颗粒是优选的，因为在使所制备的锂二次电池的负极具有高的密度时，从而改善了放电容量、快速充放电性能和循环性能。

在本发明的第三种锂二次电池的负极中所用的有机粘合剂、电流收集器和溶剂的种类，这些成分的混合比以及所说的电流收集器和所说的混合物的模压条件可以与本发明的第一种用于锂二次电池的负极中所

用的相同。与第二种用于锂二次电池的负极一样，优选的是选择所说的模压条件使得石墨颗粒与粘合剂的整体化的混合物的密度为 $1.5\sim1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 。

安装锂二次电池的每种负极，使其通过一个隔板的中间介质与一个正极相对，此后，倒入一种电解质溶液。通过这样的过程，可以制备一种锂二次电池，与现有技术的锂二次电池相比，所说的二次电池的容量更高、充放电性能和循环性能更优越，不可逆容量更小。

用作本发明的锂二次电池的正极的材料不特别限定，可以单独地或以混合物的形式使用  $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等。

作为所说的电解质溶液，可以使用通过把  $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$  等锂盐溶解在碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、二甲氧基乙烷、碳酸二甲酯、四氢呋喃、碳酸亚丙酯等非水溶剂中制备的所谓有机电解质溶液。

作为所说的隔板，例如，可以使用以聚乙烯、聚丙烯等为主要成分的无纺布、布、微孔薄膜及其组合。

图 2 表示一种圆柱形锂二次电池的一个实施例的部分截面的正视图；其中，1 是正极，2 是负极，3 是隔板，4 是正极接头，5 是负极接头，6 是正极盖，7 是电池罐，8 是密封垫。

下面将参考实施例并根据需要、附图解释本发明。

实施例 1~7 是其中用本发明的第一种、第二种和第三种石墨颗粒作为所说的石墨颗粒，用本发明的第一种用于锂二次电池的负极作为锂二次电池的负极材料的实施例。

### 实施例 1

#### (1) 石墨颗粒的制备

把 70 份重量的平均颗粒直径为  $10\mu\text{m}$  的焦炭粉末、20 份重量的焦油沥青、10 份重量的氧化铁和 20 份重量的煤焦油混合在一起，并在  $100^\circ\text{C}$  搅拌 1 小时。把所说的混合物在氮气气氛下在  $2,800^\circ\text{C}$  焙烧，然后粉碎获得平均颗粒直径为  $20\mu\text{m}$  的石墨颗粒。根据所获得的石墨颗粒的扫描电子显微图像 (SEM 图像)，所说的石墨颗粒的结构为其中多

个平板状颗粒结合在一起使得其定向排列的晶面相互不平行。从所获得的石墨颗粒中随机选择 100 个颗粒，测量其纵横比的平均值。结果所说的平均值为 1.8。在所得的石墨颗粒的 X 射线宽角衍射中，所说的晶体的层间距  $d$  (002) 为 3.360 埃，晶体尺寸  $L_c$  (002) 为 1,000 埃或更大。用 BET 法测定的比表面积为  $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

## (2) 锂二次电池的制备

用下列方法制备具有图 2 所示的形状的锂二次电池。使用 88wt% 的  $\text{LiCoO}_2$  作为正极活性材料。使用平均颗粒直径为  $1\mu\text{m}$  的片状天然石墨作为导电材料。使用 5wt% 的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 作为粘合剂。向这些材料中加入 N-甲基-2-吡咯烷酮 (其量以所说的糊料为基准为 50wt%，下同)，把所说的混合物均化获得一种作为形成正极的混合物的糊料。用与上述相同的方法，通过向 90 份重量的在 (1) 中获得的石墨粉末中加入 10% 的 PVDF 作为粘合剂制备一种负极活性材料。向其中加入 N-甲基-2-吡咯烷酮 (其量以所说的糊料为基准为 50wt%，下同)，把所说的混合物均化，获得一种用于形成负极的混合物的糊料。

随后，把上述的用于形成正极的混合物的糊料涂敷在一个厚度为  $25\mu\text{m}$  的铝箔的两侧并在真空中在  $120^\circ\text{C}$  干燥 1 小时。在干燥后，通过轧辊压制使其厚度为  $190\mu\text{m}$  来成型一个电极，单位面积上的用于形成正极的混合物的涂层的量为  $49\text{mg}/\text{cm}^2$ 。把它切成宽 40mm、长 285mm 的尺寸来制备正极 1，假定正极 1 的两个端部部分 (长度为每端 10mm) 没有用于形成正极的混合物的涂层，从而使在这些部分中的铝箔暴露出来。对所暴露的铝箔部分的一端，通过超声波结合法接触结合正极接头 4。

另一方面，把用于形成负极的混合物的糊料涂敷在一个厚度为  $10\mu\text{m}$  的铜箔上并在  $120^\circ\text{C}$  真空干燥 1 小时。干燥后，通过轧辊压制成型一个电极，并把其厚度调整到  $175\mu\text{m}$ 。每单位面积上的用于形成负极的混合物的涂层的量为  $20\text{mg}/\text{cm}^2$ ，把它切成宽 40mm、长 290mm 的尺寸来制备负极 2。与正极 1 相同，负极 2 的两个端部部分，每个端

部部分长度为 10mm，没有用于负极的混合物的涂层，从而暴露所说的铜箔。对所暴露的铜箔部分的一个，通过超声波接触结合一个负极接头 5。

作为隔板 3，使用厚度为  $25\mu\text{m}$ 、宽度为 44mm 的聚乙烯制成的微孔薄膜。然后，如图 2 所示，依次堆码正极 1、隔板 3、负极 2 和隔板 3，辊压这样获得的叠层，制备一种电极组。把所说的电极组插入一个尺寸为 Single-3 尺寸的电池密封外壳 7 中，负极接头 5 通过焊接结合在所说的密封外壳的底部，并提供一个用于嵌塞正极盖 6 的挤压的部分。然后，向所说的电池密封外壳 7 中倒入通过碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯（图中未表示）的 1:1 的混合物中溶解 1 摩尔/升的六氟磷酸锂制备的电解质溶液。通过焊接把一个正极接头 4 结合在正极盖 6 上，然后，嵌塞正极盖 6 获得一种锂二次电池。

在这样获得的锂二次电池上，以 300mA 的充放电电流重复充放电，最后的充电电压为 4.15V，最后的放电电压为 2.8V。此外，在充放电电流在 300mA~900mA 范围内时进行快速充放电。结果表示于图 3 和图 4。

## 实施例 2

把 70 份重量的平均颗粒直径为  $10\mu\text{m}$  的焦炭粉末、10 份重量的焦油沥青、2 份重量的氧化铁和 20 份重量的煤焦油混合在一起，并在 100 °C 搅拌 1 小时。随后，把所说的混合物在氮气气氛下在 2,800 °C 煅烧，然后粉碎获得平均颗粒直径为  $20\mu\text{m}$  的石墨颗粒。在电子显微镜下进行所获得石墨颗粒的研究表明多个平板状颗粒组合或结合在一起使得其定向排列的晶面相互不平行形成了一种石墨颗粒。从所获得的石墨颗粒中随机选择 100 个颗粒，测量其纵横比的平均值获得了 4.8 的结果。所得的石墨颗粒的 X 射线宽角衍射表明，所说的晶体的层间距  $d$  (002) 为 3.363 埃，晶体尺寸  $L_c$  (002) 为 1,000 埃或更大。用 BET 法测定的比表面积为  $4.3\text{m}^2/\text{g}$ 。

用与实施例 1 中相同的过程，从这样获得的石墨颗粒制备一种锂二次电池，并用与实施例 1 相同的方法研究其电池性能。结果表示于图 3

和图 4.

### 实施例 3

把平均颗粒直径为  $20\mu\text{m}$  的焦炭粉末在氮气气氛下在  $2,800^\circ\text{C}$  煅烧获得平均颗粒直径为  $20\mu\text{m}$  的石墨颗粒。这样获得的石墨颗粒构成一种片状石墨，其平均纵横比为 6、比表面积为  $11\text{m}^2/\text{g}$ 、晶体中的层间距  $d(002)$  为 3.365 埃，晶体尺寸  $L_c(002)$  为 800 埃。

通过与实施例 1 中相同的过程，把这样获得的片状石墨制备一种锂二次电池，并用与实施例 1 相同的方法研究其电池性能。结果表示于图 3 和图 4。

在本发明的实施例 1、2 和 3 中获得的锂二次电池相互之间在锂的吸收和释放方面进行比较。结果如下所述。图 3 是表示在锂二次电池的重复充放电试验中的放电容量与充放电循环次数之间的关系的图。在图 3 中，曲线 9 表示在实施例 1 中所获得的锂二次电池的放电容量；曲线 10 表示实施例 2 中所获得的锂二次电池的放电容量；曲线 11 表示在实施例 3 中所获得的锂二次电池的放电容量。

在图 3 中，在实施例 1 中所获得的锂二次电池表现出最高放电容量为  $750\text{mAh}$ ，以最高容量为基准，在 500 次循环中的放电容量的容量降低速率为 8%。在实施例 2 中所获得的锂二次电池表现出最高放电容量为  $720\text{mAh}$ ，以最高容量为基准，在 500 次循环中的放电容量的容量降低速率为 12%。在实施例 3 中所获得的锂二次电池表现出最高放电容量为  $650\text{mAh}$ ，以最高容量为基准，在 500 次循环中的放电容量的容量降低速率为 31%。

图 4 表示在快速充放电试验中的充放电电流与放电容量之间的关系。曲线 12 表示在实施例 1 中所获得的锂二次电池的放电容量；曲线 13 表示在实施例 2 中所获得的锂二次电池的放电容量；曲线 14 表示在实施例 3 中所获得的锂二次电池的放电容量。在  $900\text{mA}$  的充放电电流下，在实施例 1 中所获得的锂二次电池表现出  $630\text{mAh}$  的放电容量，在实施例 2 中所获得的锂二次电池表现出  $520\text{mAh}$  的放电容量。另一方面，在实施例 3 中所获得的锂二次电池表现出  $350\text{mAh}$  的放电容量。在

300mAh 的充放电电流下，以放电容量为基准的容量降低速率在实施例 1 中所获得的锂二次电池中为 16%，在实施例 2 中所获得的锂二次电池中为 28%，在实施例 3 中所获得的锂二次电池中为 46%。

基于实施例 1、2 和 3 的试验结果，已经证实，使用本发明的第一种、第二种和第三种石墨颗粒的锂二次电池容量高，充放电循环性能优异，并具有良好的快速充放电性能。

#### 实施例 4

把 50 份重量的平均颗粒直径为  $10\mu\text{m}$  的焦炭粉末、20 份重量的焦油沥青、10 份重量的碳化硅和 20 份重量的煤焦油混合在一起，并在  $100^\circ\text{C}$  搅拌 1 小时。把所说的混合物在氮气气氛下在  $2,800^\circ\text{C}$  煅烧，然后粉碎获得平均颗粒直径为  $20\mu\text{m}$  的石墨颗粒。从中随机选择 100 个颗粒，测量其平均纵横比为 1.5。用 BET 法测定，这样获得的石墨颗粒的比表面积为  $2.9\text{m}^2/\text{g}$ 。用 X 射线宽角衍射测定，所说的晶体的层间距  $d(002)$  为 3.360 埃，晶体尺寸  $L_c(002)$  为 1,000 埃或更大。根据所获得的石墨颗粒的扫描电子显微图像（SEM 图像），所获得的石墨颗粒的结构为其中多个平板状颗粒组合或结合在一起使得其定向排列的晶面相互不平行。

随后，把 90wt% 的这样获得的石墨颗粒与 10wt%（固体组分的重量）的溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮中的聚偏二氟乙烯混练，获得一种石墨糊料。把所说的石墨糊料涂敷在厚度为  $10\mu\text{m}$  的轧制铜箔上，干燥并在  $490\text{MPa}$  ( $0.5 \text{ 吨}/\text{cm}^2$ ) 的表面压力下压模成型，获得一种试样电极。分别调整其石墨颗粒层的厚度和其密度到  $75\mu\text{m}$  和  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。使这样制备的试样电极经过用 3 接线法的恒流充放电试验，评价其作为锂二次电池的负极的性能。图 5 是所说的锂二次电池的轮廓图。通过制备一种电解质溶液评价所说的试样电极，所说的电解质溶液 16 由溶解在碳酸亚乙酯（EC）和碳酸二甲酯（DMC）的 1:1（体积）的混合物中的  $\text{LiPF}_4$  组成，在所说的溶液中的  $\text{LiPF}_4$  的浓度为 1 摩尔/升，如图 5 所示，向一个玻璃电池 15 中引入所得的溶液，层叠试样电极（负极）17、隔板 18 和一个反电极（正极）19，并且从上到下悬挂一个参比

电极 20，制备一种锂二次电池。用金属锂作为反电极 19 和参比电极 20；用微孔聚乙烯薄膜作为隔板 18。使用这样获得的锂二次电池，在 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ (单位面积试样电极)进行充电直至在试样电极 17 和反电极 19 之间的电压达到 $5\text{mV}$  (V 对  $\text{Li/Li}^+$ )，然后进行放电直至所说的电压达到 $1\text{V}$  (V 对  $\text{Li/Li}^+$ )，重复该循环组成一个试验。表 1 表示在第一次循环中，每单位重量的石墨颗粒的充电容量、每单位重量的石墨颗粒的放电容量和不可逆容量，以及在第 50 次循环中的每单位重量的石墨颗粒的放电容量。此外，作为快速充放电性能的评价，表 2 表示在一种以 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$  的恒定电流充电，然后以 $0.3$ 、 $2.0$ 、 $4.0$  和 $6.0\text{mA}/\text{cm}^2$  的变化的放电电流放电的实验中的放电容量的变化。

#### 实施例 5

把 50 份重量的平均颗粒直径为 $10\mu\text{m}$  的焦炭粉末、10 份重量的焦油沥青、5 份重量的碳化硅和 10 份重量的煤焦油混合在一起，并在 $100^\circ\text{C}$  搅拌 1 小时。把所说的混合物在氮气气氛下在 $2,800^\circ\text{C}$  焙烧，然后粉碎获得平均颗粒直径为 $20\mu\text{m}$  的石墨颗粒。从中随机选择 100 个颗粒，计算其平均纵横比为 4.5。用 BET 法测定，这样获得的石墨颗粒的比表面积为 $4.9\text{m}^2/\text{g}$ 。用 X 射线宽角衍射测定，所说的石墨晶体的层间距  $d$  ( $002$ ) 为 3.362 埃，晶体尺寸  $L_c$  ( $002$ ) 为 1,000 埃或更大。这里所获得的石墨颗粒的结构为其中多个平板状颗粒组合或结合在一起使得其定向排列的晶面相互不平行。

随后，重复实施例 4 的过程获得一种锂二次电池，然后用与实施例 4 中相同的方法进行试验。表 1 表示在第一次循环中，每单位重量的石墨颗粒的充电容量、每单位重量的石墨颗粒的放电容量和不可逆容量，以及在第 50 次循环中的每单位重量的石墨颗粒的放电容量。此外，作为快速充放电性能的评价，表 2 表示在一种以 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$  的恒定电流充电，然后以 $0.3$ 、 $2.0$ 、 $4.0$  和 $6.0\text{mA}/\text{cm}^2$  的变化的放电电流放电的实验中的放电容量的变化。

#### 实施例 6

把 50 份重量的平均颗粒直径为 $10\mu\text{m}$  的焦炭粉末、5 份重量的焦

油沥青、5份重量的煤焦油混合在一起，并在100℃搅拌1小时。把所说的混合物在氮气气氛下在2,800℃煅烧，然后粉碎获得平均颗粒直径为20 $\mu\text{m}$ 的石墨颗粒。从中随机选择100个颗粒，测定其平均纵横比为5。用BET法测定，这样获得的石墨颗粒的比表面积为6.3 $\text{m}^2/\text{g}$ 。用X射线宽角衍射测定，所说的石墨晶体的层间距d(002)为3.368埃，晶体尺寸Lc(002)为700埃。这样获得的石墨颗粒的结构为其中多个平板状颗粒组合或结合在一起使得其定向排列的晶面相互不平行。

随后，重复实施例4的过程制备一种锂二次电池，然后用与实施例4中相同的方法进行试验。表1表示在第一次循环中，每单位重量的石墨颗粒的充电容量、每单位重量的石墨颗粒的放电容量和不可逆容量，以及在第50次循环中的每单位重量的石墨颗粒的放电容量。此外，作为快速充放电性能的评价，表2表示在一种以0.3 $\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流充电，然后以0.3、2.0、4.0和6.0 $\text{mA}/\text{cm}^2$ 的变化的放电电流放电的实验中的放电容量的变化。

### 实施例7

把平均颗粒直径为20 $\mu\text{m}$ 的焦炭粉末在氮气气氛下在2,800℃煅烧，获得平均颗粒直径为20 $\mu\text{m}$ 的石墨颗粒。这样获得的石墨颗粒构成一种片状颗粒，其平均纵横比为7，用BET法测定的比表面积为8.5 $\text{m}^2/\text{g}$ 。用X射线宽角衍射测定，所说的晶体的层间距d(002)为3.368埃，晶体尺寸Lc(002)为800埃。

重复实施例4的过程获得一种锂二次电池，然后用与实施例4中相同的方法试验电池性能。表1表示在第一次循环中，每单位重量的石墨颗粒的充电容量、每单位重量的石墨颗粒的放电容量和不可逆容量，以及在第50次循环中的每单位重量的石墨颗粒的放电容量。此外，作为快速充放电性能的评价，表2表示在一种以0.3 $\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流充电，然后以0.3、2.0、4.0和6.0 $\text{mA}/\text{cm}^2$ 的变化的放电电流放电的实验中的放电容量的变化。

表 1

		实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
第一次 循环	充电容量(mAh/g)	370	375	363	366
	放电容量(mAh/g)	335	325	302	294
	不可逆容量(%)	9.5	13.3	16.8	19.7
第 50 次循环的放电容量		320	300	265	220

表 2

		实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
充电容量 (mAh/g)	放电电流为 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$	335	325	302	294
	$2.0\text{mA}/\text{cm}^2$	330	319	288	280
	$4.0\text{mA}/\text{cm}^2$	312	292	245	219
	$6.0\text{mA}/\text{cm}^2$	280	220	180	105

从表 1 和 2 中明显看出，使用本发明的第一种、第二种和第三种石墨颗粒的锂二次电池与实施例 7 相比，放电容量更高，第一次循环的不可逆容量更小，循环性能和快速充放电性能更优异。

下面给出的实施例 8~11 中，研究了使用本发明的第四种石墨颗粒作为石墨颗粒，用本发明的第一种用于锂二次电池的负极材料作为锂二次电池的负极材料。

### 实施例 8

#### (1) 石墨颗粒的制备

把 50 份重量的平均颗粒直径为  $10\mu\text{m}$  的焦炭粉末、20 份重量的焦油沥青、12 份重量的平均颗粒直径为  $65\mu\text{m}$  的氧化铁和 18 份重量的煤焦油混合在一起，并在  $200^\circ\text{C}$  搅拌 1 小时。把所说的混合物先在  $800^\circ\text{C}$  焙烧，然后在氮气气氛下在  $2,800^\circ\text{C}$  焙烧，然后粉碎获得平均颗粒直径为  $20\mu\text{m}$  的石墨颗粒。根据所获得的石墨颗粒的扫描电子显微图像 (SEM 图像)，所说的石墨颗粒的结构为其中多个平板状颗粒组合或

结合在一起使得其定向排列的晶面相互不平行。在随机选择 100 个颗粒上，计算其纵横比的平均值为 1.7。在所得的石墨颗粒的 X 射线宽角衍射中，所说的晶体的层间距  $d$  (002) 为 3.360 埃，在晶面方向的晶体尺寸  $L_a$  (110) 为 720 埃，在  $c$  轴方向上的晶体尺寸  $L_c$  (002) 为 1,800 埃。

## (2) 锂二次电池的制备

用下列方法制备图 2 所示的锂二次电池。使用 88wt% 的  $\text{LiCoO}_2$  作为正极活性材料，7wt% 的平均颗粒直径为  $1\mu\text{m}$  的片状天然石墨作为导电材料，使用 5wt% 的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 作为粘合剂，向其中加入 N-甲基-2-吡咯烷酮 (其量以所说的糊料为基准为 50wt%，下同) 并均化所说的混合物制备一种用于形成正极的混合物的糊料。类似地，通过使用 90 份重量的在 (1) 获得的石墨粉末作为负极活性材料，10% 的 PVDF 作为粘合剂，加入 N-甲基-2-吡咯烷酮 (其量以所说的糊料为基准为 50wt%，下同) 并均化所说的混合物，制备一种用于形成负极的混合物的糊料。

随后，把上面获得的用于形成正极的混合物的糊料涂敷在一个厚度为  $25\mu\text{m}$  的铝箔的两侧并在真空中在  $120^\circ\text{C}$  干燥 1 小时。在干燥后，通过轧辊压制使其厚度调整为  $190\mu\text{m}$ 。单位面积上的用于形成正极的混合物的涂层的量为  $49\text{mg/cm}^2$ 。切成  $40\text{mm}$  (宽)  $\times$   $285\text{mm}$  (长) 的尺寸得到正极 1，但是正极 1 的两个端部部分，长度为每端  $10\text{mm}$ ，没有用于形成正极的混合物的涂层，从而使在这些部分中的铝箔暴露出来。对所暴露的铝箔部分的一端，通过超声波结合法接触结合正极接头 4。

另一方面，把上面获得的用于形成负极的混合物的糊料涂敷在一个厚度为  $10\mu\text{m}$  的铜箔的两侧并在  $120^\circ\text{C}$  真空干燥 1 小时。干燥后，通过轧辊压制成型一个电极，并把其厚度调整到  $175\mu\text{m}$ 。每单位面积上的用于形成负极的混合物的涂层的量为  $20\text{mg/cm}^2$ ，切成  $40\text{mm}$  (宽)  $\times$   $290\text{mm}$  (长) 的尺寸，得到负极 2。与正极 1 相同，负极 2 的两个端部部分，每个端部部分长度为  $10\text{mm}$ ，没有用于负极的混合物的涂

层，从而暴露所说的铜箔。对所暴露的铜箔部分的一个，通过超声波法接触结合一个负极接头 5。

作为隔板 3，使用厚度为  $25\mu\text{m}$ 、宽度为 44mm 的聚乙烯制成的微孔薄膜。然后，如图 2 所示，依次堆码正极 1、隔板 3、负极 2 和隔板 3，并辊压形成一种电极组。把所说的电极组插入一个 Single-3 规格的电池密封外壳 7 中，负极接头 5 通过焊接结合在所说的密封外壳的底部，并提供一个用于嵌塞正极盖 6 的挤压的部分。然后，向所说的电池密封外壳 7 中倒入通过在碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯（图中未表示）的 1:1 的混合物中溶解 1 摩尔/升的六氟磷酸锂制备的电解质溶液。把一个正极接头 4 结合在正极盖 6 上，然后，嵌塞正极盖 6 获得一种锂二次电池。

用上面获得的锂二次电池，以 300mA 的充放电电流重复进行充放电试验，最后的充电电压为 4.15V，最后的放电电压为 2.8V。此外，在 300mA~600mA 范围内改变充放电电流时，进行快速充放电试验。测量了在第一次循环中的每单位重量的石墨颗粒的放电容量和在第 100 次循环中的每单位重量的石墨颗粒的放电容量保持率。结果表示于表 3。

#### 实施例 9

把 55 份重量的平均颗粒直径为  $10\mu\text{m}$  的焦炭粉末、22 份重量的焦油沥青、8 份重量的平均颗粒直径为  $25\mu\text{m}$  的氮化硼和 15 份重量的煤焦油混合在一起，并在 200 °C 搅拌 1 小时。把所说的混合物先在 800 °C 煅烧，然后在氮气气下在 2,800 °C 煅烧，然后粉碎获得平均颗粒直径为  $20\mu\text{m}$  的石墨颗粒。根据所获得的石墨颗粒的扫描电子显微图像（SEM 图像），所说的石墨颗粒的结构为其中多个平板状颗粒组合或结合在一起使得其定向排列的晶面相互不平行。在随机选择 100 个颗粒上，计算其纵横比的平均值为 1.5。根据所得的石墨颗粒的 X 射线宽角衍射中，所说的晶体的层间距  $d$  (002) 为 3.363 埃，在晶面方向的晶体尺寸  $L_a$  (110) 为 560 埃，在  $c$  轴方向上的晶体尺寸  $L_c$  (002) 为 1,760 埃。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

表 3

		实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11
充放电电流 300(mA)	放电容量(mAh)	722	688	467	730
	在第 100 次循环中放电容量的保持率(%)	81	80	70	78
充放电电流 600(mA)	放电容量(mAh)	688	669	359	380
	在第 100 次循环中放电容量的保持率	79	78	64	66

从表 3 中可以明显看出，使用本发明的第四种石墨颗粒表现出在 300mA 的充放电电流下的高放电容量和即使在 600mA 的强充放电电流下保持高放电容量的 70% 或更多，表现出优异的快速充放电性能。

在实施例 12~15 中，研究了使用本发明的第五种和第六种石墨颗粒作为石墨颗粒，用本发明的第一种用于锂二次电池的负极材料作为锂二次电池的负极材料。

### 实施例 12

把 40 份重量的平均颗粒直径为  $5\mu\text{m}$  的焦炭粉末、25 份重量的焦油沥青、5 份重量的平均颗粒直径为  $48\mu\text{m}$  的碳化硅和 20 份重量的煤焦油混合在一起，并在  $200^\circ\text{C}$  搅拌 1 小时。把所说的混合物在氮气气氛下在  $2,800^\circ\text{C}$  煅烧，然后粉碎获得平均颗粒直径为  $30\mu\text{m}$  的石墨颗粒。使用 Shimadzu Poresizer 9320，通过水银孔径仪法测定所获得的石墨颗粒的气孔尺寸分布，发现气孔尺寸在  $10^2\sim10^6$  埃范围内，单位重量的石墨颗粒的总气孔体积为  $0.6\text{cc/g}$ 。此外，气孔尺寸为  $1\times10^2\sim2\times10^4$  埃的气孔的体积为单位重量的石墨颗粒  $0.20\text{cc/g}$ 。随机选择 100 个颗粒，测得其纵横比的平均值为 1.5。用 BET 法测量，石墨颗粒的比表面积为  $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 。在所说的石墨颗粒的 X 射线宽角衍射中，所说的晶体的层间距  $d$  ( $002$ ) 为 3.362 埃，晶体尺寸  $L_c$  ( $002$ ) 为 1,000 埃或更大。此外，根据扫描电子显微图像 (SEM 图像)，所说的石墨颗粒的结构为其中多个平板状颗粒组合或结合在一起使得其定向排列的晶

面相互不平行。

随后，把 90wt% 的这样获得的石墨颗粒与 10wt%（用固体组分的重量表示）的溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮中的聚偏二氟乙烯（PVDF）一起混练，制备一种石墨糊料。把所说的石墨糊料涂敷在厚度为 10 $\mu\text{m}$  的轧制铜箔上，干燥并在 490MPa（0.5 吨/cm<sup>2</sup>）的表面压力下压模成型，获得一种试样电极。分别调整其石墨颗粒层的厚度和其密度到 90 $\mu\text{m}$  和 1.6g/cm<sup>3</sup>。

使这样制备的试样电极经过用 3 接线法的恒流充放电试验，评价其作为锂二次电池的负极的性能。图 5 是所说的锂二次电池的轮廓图。如图 5 所示，通过向玻璃池 1 中引入 1 摩尔/升的溶解在碳酸亚乙酯（EC）和碳酸二甲酯（DMC）的 1:1（体积）的混合物中的 LiPF<sub>4</sub> 作为电解质溶液 2，安装试样电极 3、隔板 4 和反电极 5 的叠层，并从上到下悬挂一个参比电极 6，形成一个锂二次电池进行所说的试样电极的评价。用金属锂作为反电极 5 和参比电极 6；用微孔聚乙烯薄膜作为隔板 4。使用这样获得的锂二次电池，在 0.5mA/cm<sup>2</sup>（单位面积试样电极）进行充电直至在试样电极 3 和反电极 5 之间的电压达到 5mV（V 对 Li/Li<sup>+</sup>），然后进行放电直至所说的电压达到 1V（V 对 Li/Li<sup>+</sup>），重复该循环组成一个试验。表 4 表示在第一次循环中，每单位重量的石墨颗粒的充电容量，以及在第 30 次循环中的每单位重量的石墨颗粒的放电容量。

### 实施例 13

把 50 份重量的平均颗粒直径为 20 $\mu\text{m}$  的焦炭粉末、20 份重量的沥青、7 份重量的平均颗粒直径为 48 $\mu\text{m}$  的碳化硅和 10 份重量的煤焦油混合在一起，并在 200 °C 搅拌 1 小时。把所说的混合物在氮气气氛下在 2,800 °C 焙烧，然后粉碎获得平均颗粒直径为 30 $\mu\text{m}$  的石墨颗粒。通过使用 Shimadzu Poresizer 9320 的水银孔径仪法进行的气孔尺寸分布测量表明所获得的石墨颗粒的气孔在 10<sup>2</sup>~10<sup>6</sup> 埃范围内，单位重量石墨颗粒的总气孔体积为 1.5cc/g。尺寸在 1 × 10<sup>2</sup>~2 × 10<sup>4</sup> 埃范围内的气孔的体积为单位重量石墨颗粒为 0.13cc/g。随机选择 100 个颗粒，测量其纵

横比的平均值为 2.3。用 BET 法测量，所说的石墨颗粒的比表面积为  $3.6\text{m}^2/\text{g}$ 。通过所说的石墨颗粒的 X 射线宽角衍射，所说的晶体的层间距  $d$  ( $002$ ) 为 3.361 埃，晶体尺寸  $L_c$  ( $002$ ) 为 1,000 埃或更大。所获得的石墨颗粒的结构为其中多个平板状颗粒组合或结合在一起使得其定向排列的晶面相互不平行。

然后，通过与实施例 12 相同的过程制备一种锂二次电池，并用与实施例 12 相同的方法测试。表 4 表示在第一次循环中的每单位重量的石墨颗粒的充电容量和放电容量，以及在第 30 次循环中的每单位重量的石墨颗粒的放电容量。

#### 实施例 14

在氮气氛下在  $2,800\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧 Meso Carbon Microbeads (由 Kawasaki Steel Corporation 制造，商品名为 KMFC) 获得平均颗粒直径为  $25\mu\text{m}$  的石墨颗粒。使用 Shimadzu Poresizer 9320，通过水银孔径仪法测定所获得的石墨颗粒的气孔尺寸分布。结果，所说的石墨的气孔在  $10^2\sim10^6$  埃范围内，单位重量的石墨颗粒的总气孔体积为  $0.35\text{cc/g}$ 。尺寸在  $1 \times 10^2\sim2 \times 10^4$  埃范围内的气孔的体积为单位重量石墨颗粒的  $0.06\text{cc/g}$ 。从中随机选择 100 个颗粒，测量其纵横比的平均值为 1。用 BET 法测量，所说的石墨颗粒的比表面积为  $1.4\text{m}^2/\text{g}$ 。用所说的石墨颗粒的 X 射线宽角衍射测量，所说的晶体的层间距  $d$  ( $002$ ) 为 3.378 埃，晶体尺寸  $L_c$  ( $002$ ) 为 500 埃。

通过重复实施例 12 相同的过程制备一种锂二次电池，并用与实施例 12 相同的方法测试。表 4 表示在第一次循环中的每单位重量的石墨颗粒的充电容量和放电容量，以及在第 30 次循环中的每单位重量的石墨颗粒的放电容量。

#### 实施例 15

把 50 份重量的平均颗粒直径为  $5\mu\text{m}$  的焦炭粉末、10 份重量的沥青、30 份重量的平均颗粒直径为  $65\mu\text{m}$  的氧化铁和 20 份重量的煤焦油混合在一起，并在  $200\text{ }^\circ\text{C}$  搅拌 1 小时。把所说的混合物在氮气氛下在  $2,800\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧，然后粉碎获得平均颗粒直径为  $15\mu\text{m}$  的石墨颗粒。使用

Shimadzu Poresizer 9320，通过水银孔径仪法测定所获得的石墨颗粒的气孔尺寸表明所说的石墨颗粒的气孔在  $10^2\sim10^6$  埃范围内，单位重量石墨颗粒的总气孔体积为  $2.1\text{cc/g}$ 。尺寸在  $1\times10^2\sim2\times10^4$  埃范围内的气孔的体积为单位重量石墨颗粒  $0.42\text{cc/g}$ 。随机选择 100 个颗粒，测量其纵横比的平均值为 2.8。用 BET 法测量，所说的石墨颗粒的比表面积为  $8.3\text{m}^2/\text{g}$ 。通过所说的石墨颗粒的 X 射线宽角衍射测量，所说的晶体的层间距  $d(002)$  为 3.365 埃，晶体尺寸  $L_c(002)$  为 1,000 埃或更大。

然后，通过与实施例 12 相同的过程制备一种锂二次电池，并用与实施例 12 相同的方法测试。表 4 表示在第一次循环中的每单位重量的石墨颗粒的充电容量和放电容量，以及在第 30 次循环中的每单位重量的石墨颗粒的放电容量。

表 4

	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 15
第一次循环的充电容量( $\text{mAh/g}$ )	392	380	321	384
第一次循环的放电容量( $\text{mAh/g}$ )	353	345	288	338
第 30 次循环的放电容量( $\text{mAh/g}$ )	346	338	159	286

从表 4 中可以明显看出，使用本发明的第五种和第六种石墨颗粒的锂二次电池具有高的容量并且循环性能优异。

在实施例 16~21 中，研究了使用本发明的第二种用于锂二次电池的负极材料作为锂二次电池的负极材料。

#### 实施例 16

把 50 份重量的平均颗粒直径为  $8\mu\text{m}$  的焦炭粉末、20 份重量的焦油沥青、5 份重量的碳化硅和 15 份重量的煤焦油混合在一起，并在 100

℃搅拌1小时。把所说的混合物在氮气氛下在2,800℃煅烧，然后粉碎获得平均颗粒直径为 $25\mu\text{m}$ 的石墨颗粒。随机选择100个颗粒，测得其纵横比的平均值为1.5。用BET法测量，所说的石墨颗粒的比表面积为 $2.1\text{m}^2/\text{g}$ 。通过所说的石墨颗粒的X射线宽角衍射测量，所说的晶体的层间距 $d(002)$ 为3.365埃，晶体尺寸 $L_c(002)$ 为1,000埃或更大。所获得的石墨颗粒的结构为其中多个平板状颗粒组合或结合在一起使得其定向排列的晶面相互不平行。

随后，把90wt%的上面获得的石墨颗粒与10wt%（用固体组分的重量表示）的溶解在N-甲基-2-吡咯烷酮中的聚偏二氟乙烯（PVDF）一起混练，制备一种石墨糊料。把所说的石墨糊料涂敷在厚度为 $10\mu\text{m}$ 的轧制铜箔上，干燥以除去所说的N-甲基-2-吡咯烷酮，在30MPa的压力下压制，获得一种试样电极。分别调整其石墨颗粒-PVDF层的厚度和密度到 $80\mu\text{m}$ 和 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 。使这样制备的试样电极经过用3接线法进行的恒流充放电试验，评价其作为锂二次电池的负极的性能。图5是所说的锂二次电池的轮廓图。如图5所示，通过向玻璃池1中引入1摩尔/升的溶解在碳酸亚乙酯（EC）和碳酸二甲酯（DMC）的1:1（体积）的混合物中的LiPF<sub>4</sub>作为电解质溶液2，安装试样电极3、隔板4和反电极5的叠层，并从上到下悬挂一个参比电极6，形成一个锂二次电池进行所说的试样电极的评价。用金属锂作为反电极5和参比电极6；用微孔聚乙烯薄膜作为隔板4。使用这样获得的锂二次电池，在 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ （试样电极中的单位面积的石墨颗粒-PVDF混合物）进行充电直至在试样电极3和反电极5之间的电压达到5mV（V对Li/Li<sup>+</sup>），然后进行放电直至所说的电压达到1V（V对Li/Li<sup>+</sup>），虽然重复该循环50次组成一个试验，没有发现放电容量的降低。此外，作为快速充放电性能的评价，在 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流下进行充电，然后在0.5、2.0、4.0和 $6.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 的变化的放电电流下进行放电。在放电容量和石墨颗粒-PVDF混合物之间的关系表示于表5。

### 实施例17

通过重复实施例16的过程制备一种试样电极，但是把压制时的压

力改变为 40MPa。在这样获得试样电极中，所说的石墨颗粒-PVDF 混合物的厚度为  $80\mu\text{m}$ ，其密度为  $1.63\text{g}/\text{cm}^3$ 。

然后，通过重复与实施例 16 相同的过程制备一种锂二次电池，并用与实施例 16 相同的方法测试。结果，没有发现放电容量的降低。此外，作为快速充放电性能的评价，在  $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$  的恒定电流下进行充电，然后在  $0.5$ 、 $2.0$ 、 $4.0$  和  $6.0\text{mA}/\text{cm}^2$  的变化的放电电流下进行放电。所说的放电容量表示于表 5。

### 实施例 18

通过与实施例 16 相同的过程制备一种试样电极，但是把压制时的压力改变为  $80\text{MPa}$ 。在这样获得试样电极中，所说的石墨颗粒和 PVDF 的混合物的厚度为  $80\mu\text{m}$ ，其密度为  $1.75\text{g}/\text{cm}^3$ 。

然后，通过与实施例 16 相同的过程制备一种锂二次电池，并用与实施例 16 相同的方法测试。结果，没有发现放电容量的降低。对于评价快速充放电性能，在  $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$  的恒定电流下进行充电，然后在  $0.5$ 、 $2.0$ 、 $4.0$  和  $6.0\text{mA}/\text{cm}^2$  的变化的放电电流下进行放电。所说的放电容量表示于表 5。

### 实施例 19

通过重复实施例 16 的过程制备一种试样电极，但是把压制时的压力改变为  $100\text{MPa}$ 。在这样获得试样电极中，所说的石墨颗粒和 PVDF 的混合物的厚度为  $80\mu\text{m}$ ，其密度为  $1.85\text{g}/\text{cm}^3$ 。

然后，通过与实施例 16 相同的过程制备一种锂二次电池，并用与实施例 16 相同的方法测试。结果，没有发现放电容量的降低。对于评价快速充放电性能，在  $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$  的恒定电流下进行充电，然后在  $0.5$ 、 $2.0$ 、 $4.0$  和  $6.0\text{mA}/\text{cm}^2$  的变化的放电电流下进行放电。所说的放电容量表示于表 5。

### 实施例 20

通过与实施例 16 的过程制备一种试样电极，但是把压制时的压力改变为  $20\text{MPa}$ 。在这样获得试样电极中，所说的石墨颗粒和 PVDF 的混合物的厚度为  $80\mu\text{m}$ ，其密度为  $1.45\text{g}/\text{cm}^3$ 。

然后，通过与实施例 16 相同的过程制备一种锂二次电池，并用与实施例 16 相同的方法测试。结果，没有发现放电容量的降低。对于评价快速充放电性能，在 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$  的恒定电流下进行充电，然后在 0.5、2.0、4.0 和 $6.0\text{mA}/\text{cm}^2$  的变化的放电电流下进行放电。所说的放电容量表示于表 5。

### 实施例 21

通过与实施例 16 的过程制备一种试样电极，但是把压制时的压力改变为 $140\text{MPa}$ 。在这样获得试样电极中，所说的石墨颗粒和 PVDF 的混合物的厚度为 $80\mu\text{m}$ ，其密度为 $1.93\text{g}/\text{cm}^3$ 。

然后，通过与实施例 16 相同的过程制备一种锂二次电池，并用与实施例 16 相同的方法测试。结果，观察到 15.7% 的放电容量的降低。对于评价快速充放电性能，在 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$  的恒定电流下进行充电，然后在 0.5、2.0、4.0 和 $6.0\text{mA}/\text{cm}^2$  的变化的放电电流下进行放电。所说的放电容量表示于图 5。

表 5

		实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21
石墨颗粒/有机粘合剂 混合物的密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )		1.55	1.63	1.75	1.85	1.45	1.93
放电容量 ( $\text{mAh}/\text{cm}^2$ )	放电电流为 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$	542	562	570	587	509	527
	$2.0\text{mA}/\text{cm}^2$	524	546	553	566	493	481
	$4.0\text{mA}/\text{cm}^2$	500	522	528	512	473	416
	$6.0\text{mA}/\text{cm}^2$	468	484	478	470	442	360

如表 5 所示，可以明显看出，使用本发明的第二种用于锂二次电池的负极的锂二次电池的放电容量高，快速充放电性能优异。

在实施例 22~29 中，研究了使用本发明的第三种用于锂二次电池的

负极作为锂二次电池的负极材料。

### 实施例 22

把 50 份重量的平均颗粒直径为  $10\mu\text{m}$  的焦炭粉末、20 份重量的焦油沥青、5 份重量的碳化硅和 15 份重量的煤焦油混合在一起，并在  $100^\circ\text{C}$  搅拌 1 小时。把所说的混合物在氮气气氛下在  $3,000^\circ\text{C}$  焙烧，然后粉碎获得平均颗粒直径为  $25\mu\text{m}$  的石墨颗粒。随机选择 100 个颗粒，测得其纵横比的平均值为 1.3。用 BET 法测量，所说的石墨颗粒的比表面积为  $1.9\text{m}^2/\text{g}$ 。通过所说的石墨颗粒的 X 射线宽角衍射测量，所说的晶体的层间距  $d(002)$  为 3.36 埃，晶体尺寸  $L_c(002)$  为 1,000 埃或更大。此外，根据这样获得的石墨颗粒的扫描电子显微图像（SEM 图像），所说的石墨颗粒的结构为其中多个平板状颗粒组合或结合在一起使得其定向排列的晶面相互不平行。

随后，把 89wt% 的这样获得的石墨颗粒与 11wt%（用固体组分的重量表示）的溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮中的聚偏二氟乙烯（PVDF）一起混练，获得一种石墨糊料。把所说的石墨糊料涂敷在厚度为  $10\mu\text{m}$  的轧制铜箔上，干燥，用轧辊压制获得一种试样电极，其中，石墨颗粒-PVDF 层的厚度为  $80\mu\text{m}$ ，其密度为  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

使这样制备的试样电极经过用 3 接线法进行的恒流充放电试验，评价其作为锂二次电池的负极的性能。图 5 是所说的锂二次电池的轮廓图。如图 5 所示，通过制备一种由溶解在碳酸亚乙酯（EC）和碳酸二甲酯（DMC）的 1:1（体积）的混合物中的  $\text{LiPF}_4$  组成的电解质溶液 2，使得所说的溶液的浓度为 1 摩尔/升，向一个玻璃池 1 中引入所得的溶液，如图 5 所示，层叠试样电极 3、隔板 4 和反电极 5 的叠层，并从上到下悬挂一个参比电极 6，制备一个锂二次电池评价所说的试样电极。用金属锂作为反电极 5 和参比电极 6；用微孔聚乙烯薄膜作为隔板 4。使用这样获得的锂二次电池，在  $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ （试样电极中的单位面积的石墨颗粒-PVDF 混合物）进行充电直至在试样电极 3 和反电极 5 之间的电压达到  $5\text{mV}$ （ $\text{V}$  对  $\text{Li/Li}^+$ ），然后在  $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$  的恒定电流下进行放电直至所说的电压达到  $1\text{V}$ （ $\text{V}$  对  $\text{Li/Li}^+$ ），重复该循环组成一

个试验。表 6 表示每单位重量的石墨颗粒的放电容量、每单位重量石墨颗粒-PVDF 混合物的放电容量、以及在第 50 次循环中的每单位重量石墨颗粒-PVDF 混合物的放电容量。此外，作为快速充放电性能的评价，表 6 还表示了在一种在  $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$  的恒定电流下进行充电，然后在  $0.3$  电流下放电的实验中的放电容量。

### 实施例 23

把 87wt% 的在实施例 22 中获得的石墨颗粒与 13wt%（用固体组分的重量表示）的溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮中的聚偏二氟乙烯（PVDF）一起混练，制备一种石墨糊料。然后，重复实施例 22 的过程获得一种试样电极，其中，所说的石墨颗粒-PVDF 混合物层的厚度为  $80\mu\text{m}$ ，其密度为  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

然后，通过与实施例 22 相同的过程制备一种锂二次电池，并用与实施例 22 相同的方法测试。结果表示于表 6。

### 实施例 24

把 85wt% 的在实施例 22 中获得的石墨颗粒与 15wt%（用固体组分的重量表示）的溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮中的聚偏二氟乙烯（PVDF）一起混练，制备一种石墨糊料。然后，重复实施例 22 的过程获得一种试样电极，其中，所说的石墨颗粒-PVDF 混合物层的厚度为  $80\mu\text{m}$ ，其密度为  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

然后，通过与实施例 22 相同的过程制备一种锂二次电池，并用与实施例 22 相同的方法测试。结果表示于表 6。

### 实施例 25

把 82wt% 的在实施例 22 中获得的石墨颗粒与 18wt%（用固体组分的重量表示）的溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮中的聚偏二氟乙烯（PVDF）一起混练，制备一种石墨糊料。然后，重复实施例 22 的过程获得一种试样电极，其中，所说的石墨颗粒-PVDF 混合物层的厚度为  $80\mu\text{m}$ ，其密度为  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

然后，通过与实施例 22 相同的过程制备一种锂二次电池，并用与实施例 22 相同的方法测试。结果表示于表 6。

### 实施例 26

把 80wt% 的在实施例 22 中获得的石墨颗粒与 20wt% (用固体组分的重量表示) 的溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮中的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 一起混练, 制备一种石墨糊料。然后, 重复实施例 22 的过程获得一种试样电极, 其中, 所说的石墨颗粒-PVDF 混合物层的厚度为 80 $\mu\text{m}$ , 其密度为 1.5g/cm<sup>3</sup>。

然后, 通过与实施例 22 相同的过程制备一种锂二次电池, 并用与实施例 22 相同的方法测试。结果表示于表 6。

### 实施例 27

把 92wt% 的在实施例 22 中获得的石墨颗粒与 8wt% (用固体组分的重量表示) 的溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮中的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 一起混练, 制备一种石墨糊料。然后, 重复实施例 22 的过程获得一种试样电极, 其中, 所说的石墨颗粒-PVDF 混合物层的厚度为 80 $\mu\text{m}$ , 其密度为 1.5g/cm<sup>3</sup>。

然后, 通过与实施例 22 相同的过程制备一种锂二次电池, 并用与实施例 22 相同的方法测试。结果表示于表 6。

### 实施例 28

把 97.5wt% 的在实施例 22 中获得的石墨颗粒与 2.5wt% (用固体组分的重量表示) 的溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮中的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 一起混练, 制备一种石墨糊料。然后, 重复实施例 22 的过程获得一种试样电极, 其中, 所说的石墨颗粒-PVDF 混合物层的厚度为 80 $\mu\text{m}$ , 其密度为 1.5g/cm<sup>3</sup>。

然后, 通过与实施例 22 相同的过程制备一种锂二次电池, 并用与实施例 22 相同的方法测试。结果表示于表 6。

### 实施例 29

把 78wt% 的在实施例 22 中获得的石墨颗粒与 22wt% (用固体组分的重量表示) 的溶解在 N-甲基-2-吡咯烷酮中的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 一起混练, 制备一种石墨糊料。然后, 重复实施例 22 的过程获得一种试样电极, 其中, 所说的石墨颗粒-PVDF 混合物层的厚度

为  $80\mu\text{m}$ ，其密度为  $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 。

然后，通过与实施例 22 相同的过程制备一种锂二次电池，并用与实施例 22 相同的方法测试。结果表示于表 6。

表 6

	实施 例 22	实施 例 23	实施 例 24	实施 例 25	实施 例 26	实施 例 27	实施 例 28	实施 例 29
以石墨颗粒/PVDF(有机粘结剂)混合物为基准的 PVDF 含量(%)	10	13	15	18	20	8	2.5	22
单位重量石墨颗粒的放电容量 (mAh/g)(放电电流为 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ )	325	338	355	259	363	320	275	335
单位重量石墨颗粒/PVDF 混合物的放电容量 (mAh/g)(放电电流为 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ )	293	294	302	294	290	294	267	261
在第 50 次循环中单位重量的石墨颗粒/PVDF 混合物的放电容量 (mAh/g)(放电电流为 $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$ )	287	290	295	292	286	265	134	252
单位重量石墨颗粒/PVDF 混合物的放电容量 (mAh/g)(放电电流为 $3.0\text{mA}/\text{cm}^2$ )	267	282	280	278	271	250	160	232

如表 6 所示，很明显，本发明的第三种锂二次电池容量高，快速充放电性能和循环性能优异。

本发明的石墨颗粒适用于快速充放电性能和循环性能优异的锂二次电池。

此外，本发明的石墨颗粒适用于在第一次循环中的不可逆容量小并且循环性能优异的锂二次电池。

此外，根据本发明的生产石墨颗粒的方法，可以获得适用于快速充放电性能和循环性能优异的锂二次电池或第一次循环的不可逆容量小

并且循环性能优异的锂二次电池或者第一次循环的不可逆容量小且快速充放电性能和循环性能优异的锂二次电池。

此外，本发明的石墨糊料适用于快速充放电性能和循环性能优异的锂二次电池，或第一次循环的不可逆容量小并且循环性能优异的锂二次电池，或者第一次循环的不可逆容量小且快速充放电性能和循环性能优异的锂二次电池。

此外，本发明的用于锂二次电池的负极材料以及生产方法适用于容量高且快速循环性能和循环性能优异的锂二次电池，或者第一次循环的不可逆容量小并且循环性能优异的锂二次电池，或者第一次循环的不可逆容量小且快速充放电性能和循环性能优异的锂二次电池。

此外，本发明的锂二次电池容量高且快速充放电性能和循环性能优异，或者第一次循环的不可逆容量小且循环性能优异，或者第一次循环的不可逆容量小且快速充放电性能和循环性能优异。

19·03·10

说 明 书 附 图

图 1A



图 1B

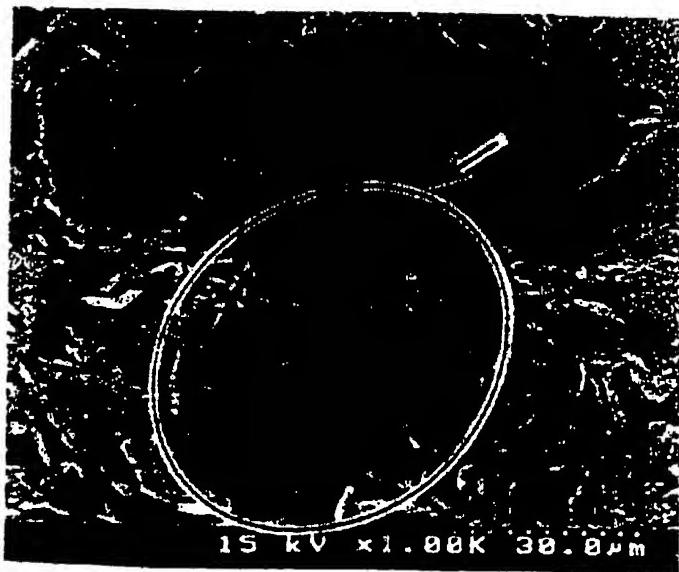
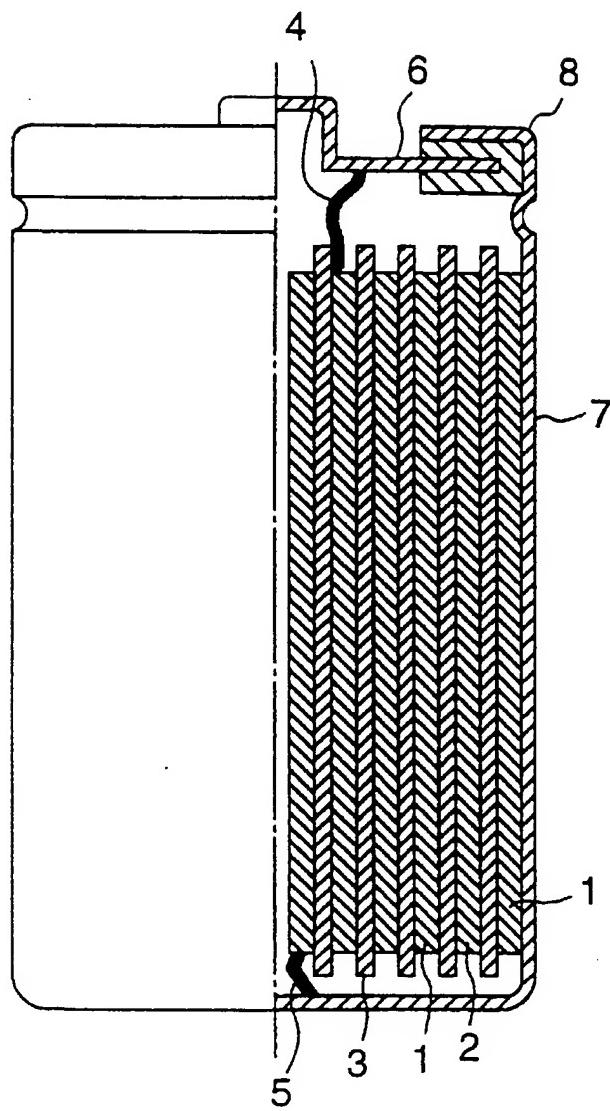


图 2



10·03·10

图 3

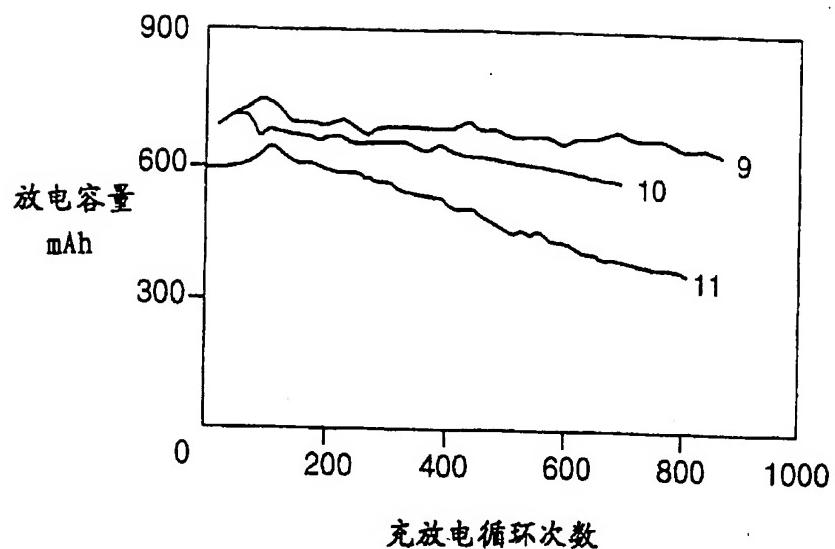
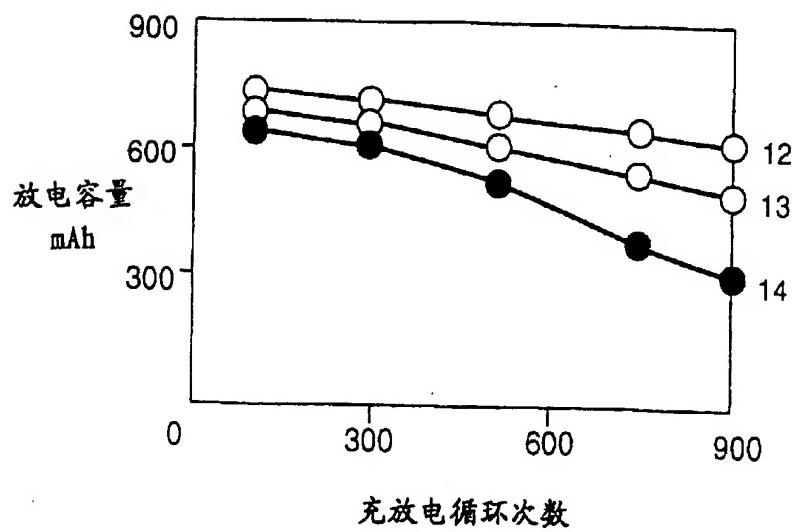


图 4



19-03-10

图 5

